



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 619 831 B1

⑩ DE 692 14 164 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 220/18  
C 09 J 7/02

②1	Deutsches Aktenzeichen:	692 14 164.2
⑧6	PCT-Aktenzeichen:	PCT/US92/11156
⑧6	Europäisches Aktenzeichen:	93 902 711.6
⑧7	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 93/13148
⑧6	PCT-Anmeldetag:	21. 12. 92
⑧7	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	8. 7. 93
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	19. 10. 94
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	25. 9. 96
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	6. 3. 97

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
31.12.91 US 816593

⑦3 Patentinhaber:  
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US

⑦4 Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
EVERAERTS, Albert, I., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US; MALMER, Jeffrey, D., Saint Paul, MN  
55133-3427, US

⑤4 ENTFERNBARE, DRUCKENPFFINDLICHE KLEBMITTEL MIT NIEDRIGER SCHMELZVISCOSITAET

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 14 164 T 2

DE 692 14 164 T 2

EP-B-0 619 831  
(93 90 2711.6)  
Minnesota Mining and Manufacturing Company  
u.Z.: EP-3783

## Entfernbare druckempfindliche Klebemittel mit niedriger Schmelzviskosität

### Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen bleibend entfernbaren, acrylischen Haftklebstoff mit niedriger Schmelzviskosität. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere einen Klebstoff, der ein niederes Alkylacrylat, ein höheres Alkylacrylat, ein polares Monomer und ein Vernetzungsmittel umfaßt.

### Stand der Technik

Entfernbare Haftklebstoffe (PSA), die an einem Träger haften, die voraussagbar haften, die jedoch über einen langen Zeitraum von einer Vielzahl von Substraten wiederholt schälbar bleiben, ohne das Substrat zu beschädigen oder zu beeinträchtigen, besitzen viele gewerbliche Verwendungen. Maskierende Bänder, entfernbare Etiketten oder Büronotizen, Schutzfilme und medizinische Bänder müssen, zum Beispiel, schnell an Metall, Papier, Kunststoff beziehungsweise der Haut haften, sie müssen aber auch von den verschiedenen Substraten reibungslos ohne einen Klebstoffrückstand oder ohne die Oberfläche eines besonderen Substrats zu beschädigen, abgeschält werden können.

Abhängig von dem Substrat muß der entfernbare Klebstoff idealerweise genügend Klebrigkeit (oder eine schnelle Haftung), wobei der Klebstoff schnell an das gewünschte Substrat haftet, und eine ausreichende Schälfestigkeit, wobei die Beschädigung der Oberfläche verhindert wird, wenn der Klebstoff entfernt wird, bereitstellen und die geeignete Kohäsionsfestigkeit besitzen, wobei die Übertragung des Klebstoffs auf das Substrat gesteuert wird. Die Kohäsionsfestigkeit muß auch gesteuert werden, um den kalten Fluß des Klebstoffs auf einer Oberfläche zu begrenzen, ein Vorgang, der in einer gewissen Zeit zu einem unerwünschten Aufbau von Schälfestigkeit führt. Wenn diese Eigenschaften des Haftklebstoffs, besonders bei einem entfernbaren Klebstoff, in ein gutes Gleichgewicht gebracht werden soll, stellen sich dem Formulierer Probleme.

Das U.S. Patent Nr. 3,691,140 (Silver) offenbart die Verwendung von festen, inhärent klebrigen Mikrokugel-Haftklebstoffen, die nach Haften an einem ersten Substrat, wenn sie mit einem zweiten Substrat in Berührung kommen, leicht von dem zweiten Substrat, ohne das erste Substrat oder das zweite Substrat zu delaminieren, entfernt werden können.

Obwohl die Mikrokugel-Klebstoffe einen hohen Grad der Entfernbarekeit zeigen, kann eine Übertragung auf Kontaktoberflächen, wie das zweite Substrat, erfolgen.

Das U.S. Patent Nr. 5,045,569 (Delgado) offenbart hohle, inhärent klebrige, acrylische Mikrokugel-Haftklebstoffe, die wegen ihrer außergewöhnlichen Morphologie eine erhöhte Schäl- und Scherfestigkeit und eine geringere Übertragung des Klebstoffs auf das Substrat als "lagekorrigierbare" Klebstoffe auf Basis von massiven Acrylat-Mikrokugeln bereitstellen.

Das U.S. Patent Nr. 4,599,265 (Esmay) offenbart einen Klebstoff mit einem hohen Grad von Kohäsionsfestigkeit. Der offenbarte Klebstoff ist ein Acrylat, er besitzt eine schwache Klebrigkeit und behält die Schälbarkeit von einer Vielzahl von üblichen Substraten. Esmay lehrt, daß durch die Vernetzung der Klebeschicht des Bandes und die Verwendung geringer Mengen eines polaren Monomers (bis zu 3 Mol-% eines stark polaren Monomers, wie Acrylsäure) zusammen mit Alkylacrylaten mit Seitenketten, die 4-12 Kohlenstoffatome besitzen, in dem copolymeren Klebstoff dem entfernbaren Klebstoff das notwendige Gleichgewicht von schwacher Klebrigkeit und großer Kohäsionsfestigkeit verliehen werden kann. Ein möglicher Nachteil, der mit dem Esmay-Klebstoff verbunden ist, liegt darin, daß die Monomeren vor dem Härten durch ein Substrat, wie Papier, auslaufen können. Das Auslaufen ist unerwünscht, da dadurch das Substrat beschädigt wird.

Das U.S. Patent Nr. 4,737,559 (Kellen et al.) beschreibt eine PSA-Formulierung, in der der viskose Fluß und der entstandene Zuwachs an Haftvermögen durch die Zugabe einer geringen Menge eines durch freie Radikale polymerisierbaren Photovernetzungsmittels (eines monoethylenisch ungesättigten aromatischen Ketons, am stärksten bevorzugt 4-Acryloyloxybenzophenon) zu mindestens einem Alkylacrylat oder Methacrylat eingeschränkt werden kann. Der Klebstoff von Kellen et al. wird zur Haftung auf der Haut formuliert und wird gelegentlich als zu aggressiv für Papier angesehen.

Das U.S. Patent Nr. 3,635,754 (Beede) offenbart die Verwendung eines in der Wärme aktivierten Mehrphasencopolymer-Haftklebstoffs, dessen Schmelzpunkt höher als 35°C ist und dessen Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) unter 5°C liegt. Der Klebstoff ist bei Raumtemperatur nicht klebrig. Bei dieser Temperatur liegt gleichzeitig eine kristalline oder geordnete Phase und eine amorphe oder ungeordnete Phase vor. Bei der Hauttemperatur (etwa 35°C) wird das Copolymer genügend amorph, um klebrig zu werden. Dieser Vorgang kann durch Kühlen des Klebstoffs zur Entfernung von einem Substrat umgekehrt werden, wobei die Kristallisation der Seitenketten genügend Kohäsionsfestigkeit bereitstellt, um eine Übertragung des Klebstoffs auf das Substrat zu verhindern.

Die Weltpatentanmeldung WO 90/13420 (Stewart et al.) offenbart einen durch Wärme aktivierten Haftklebstoff, der über einen vorher bestimmten Temperaturbereich schnell von einem nicht klebrigen zu einem klebrigen Stoff umgewandelt wird. Dieser von

der Temperatur abhängige Klebstoff stützt sich ähnlich wie der Mehrphasenklebstoff von Beede auf die sorgfältige Auswahl von kristallisierbaren Seitenkettenmonomeren, besonders auf die Monomere, die lineare aliphatische Seitenketten mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen, einschließlich  $C_{14}$ – $C_{22}$  Alkylacrylate oder Methacrylate, besitzen. Stewart et al. führen besonders an, daß diese Zusammensetzungen mindestens 50 Gew.-% Monomere mit kristallisierbaren Seitenketten enthalten müssen, wenn ein Gemisch von copolymerisierbaren Monomeren verwendet wird. Diese Klebstoffe sind jedoch bei Raumtemperatur im wesentlichen nicht klebrig.

Das U.S. Patent Nr. 4,038,454 (Lehmann et al.) offenbart einen Haftklebstoff, der entweder ein primäres Alkylacrylat oder ein Gemisch eines primären Alkylacrylats und eines Vernetzungsmittels umfaßt. Das Alkylacrylat im Patent von Lehmann et al. enthält mindestens vier Kohlenstoffatome. Wenn ein Gemisch von primären Alkylacrylaten verwendet wird, können die primären Alkylacrylate Kohlenstoffatomketten haben, die 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten. Die Hälfte der Kohlenstoffatome sollte in einem Gemisch mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten.

Bei der Verwendung von Haftklebstoffen ist es auch erwünscht, die Eigenschaften der Entfernbarkeit mit den Vorteilen beim Verfahren, der Wirtschaftlichkeit und dem Nutzen für die Umwelt bei einem heißgeschmolzen verarbeitbaren Klebstoff zu kombinieren. Bisher waren die meisten Versuche heißgeschmolzene acrylische Haftklebstoffe herzustellen eingeschränkt, da diese Materialien bei Raumtemperatur eine geringe Kohäsionsfestigkeit besitzen oder auch zur Verwendung bei hohen Temperaturen in den üblichen Apparaturen und Verfahren zur Schmelzverarbeitung als zu viskos gelten. Das Aufrechterhalten einer genügenden Kohäsionsfestigkeit, wie vorstehend erwähnt, ist ein entscheidender Faktor bei der Formulierung von bleibend entfernbaren Haftklebstoffen.

Die Kohäsionsfestigkeit von polymeren acrylischen Haftklebstoffen, die keine Mikrokugeln sind, kann typischerweise durch eine Anzahl von Methoden verbessert werden, aber jeder Weg besitzt seine Nachteile, besonders wenn der Formulierer für den Haftklebstoff eine niedrigere Schmelzviskosität aufrecht zu erhalten wünscht. Das Molekulargewicht des Acrylpolymeren kann erhöht werden, wobei die Kohäsionsfestigkeit verbessert wird, aber man erhält dabei eine unvermeidliche und unannehmbare Erhöhung der Schmelzviskosität. Zur Verbesserung der Kohäsionsfestigkeit, einer Eigenschaft, die in vielen Klebstoffanwendungen nützlich ist, kann auch der Anteil an polaren Monomeren, wie Acrylsäure, erhöht werden. Der erhöhte Anteil von polaren Monomeren hat jedoch, wie im U.S. Patent Nr. 3,008,850 (Ulrich) beschrieben, eine größere Haftfähigkeit bewirkt. Schließlich kann die Kohäsionsfestigkeit durch die kovalente Vernetzung des Klebstoffs erhöht werden. Obwohl die kovalente Vernetzung die benötigte Erhöhung der Kohäsionsfestigkeit bereitstellt, beseitigt sie das Potential zum Schmelzverarbeiten.

Die physikalische Vernetzung ist in dem U.S. Patent Nr. 4,554,324 (Husman et al.) beschrieben. Husman et al. offenbaren einen heißgeschmolzen verarbeitbaren acrylischen Haftklebstoff, der das nötige Gleichgewicht der Kohäsionsfestigkeit, der hohen Klebrigkeit und der niederen Schmelzviskosität durch die chemische Modifizierung des weichen Acrylatrückgrats durch Pfropfen mit verstärkenden polymerischen Resten mit hoher Tg auf die Acrylatkette erreicht. Die Reste mit hoher Tg stellen glasige Domänen bereit, die die Kohäsionsfestigkeit des Klebstoffs bei niedrigeren Temperaturen, ohne die Schmelzviskosität der Zusammensetzung sehr stark zu erhöhen, steigern. Die Schälhaftfestigkeiten der als Beispiele angegebenen Verbindungen neigen jedoch dazu, die zur Entfernbarkeit von den meisten Substraten nötigen Werte zu überschreiten.

Es besteht deshalb gegenwärtig ein Bedarf für einen entfernbaren acrylischen Haftklebstoff, der bei Raumtemperatur ein besseres Gleichgewicht von Klebrigkeit, Schälfestigkeit und Kohäsionsfestigkeit entfaltet, und der zum Entfernen von einer Anzahl von Substraten, ohne Beschädigung oder Ablagerung von Klebstoffrückstand auf dem Substrat und ohne eine zu starke Erhöhung des Haftvermögens über einen bestimmten Zeitraum, formuliert werden kann.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung umfaßt einen acrylischen Haftklebstoff, der bei Raumtemperatur ein ausgezeichnetes Gleichgewicht von Klebrigkeit, Schälfestigkeit und Kohäsionsfestigkeit entfaltet. Die Klebstoffe der vorliegenden Erfindung können von einer Anzahl von Substraten, ohne Beschädigung oder Ablagerung von Klebstoffrückstand auf dem Substrat und ohne eine zu starke Erhöhung der Haftung während einer gewissen Zeit, entfernt werden.

Der Haftklebstoff der Erfindung umfaßt:

- a) von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines höheren Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 12 bis 26 Kohlenstoffatomen;
- b) von 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines niederen Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die höheren und niederen Alkylacrylate nicht gleichzeitig Alkylketten mit 12 Kohlenstoffatomen besitzen können;
- c) mindestens ein polares Monomer, das mit dem höheren und niederen Alkylacrylat copolymerisierbar ist;
- d) genügend Vernetzungsmittel, wobei dem Klebstoff genügend Kohäsionsfestigkeit verliehen wird, um eine wesentliche Übertragung des Klebstoffs zu verhindern.

Das polare Monomer des Haftklebstoffs der vorliegenden Erfindung kann entweder ein stark polares und/oder ein mittelmäßig polares Monomer umfassen, und es kann bis zu 5 Gew.-% eines polaren Monomers umfassen, wenn es ein stark polares Monomer ist und

bis zu 30 Gew.-% eines polaren Monomers umfassen, wenn es ein mittelmäßig polares Monomer ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzt das höhere Alkylacrylat einen Alkylrest, der von 13 bis 26 Kohlenstoffatome besitzt.

Die vorliegende Erfindung stellt auch Haftfolien und Haftbänder bereit, die mit der bleibend entfernbaren acrylischen Klebstoffzusammensetzung beschichtet sind.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Der entfernbare acrylische Haftklebstoff mit niederer Schmelzviskosität der Erfindung umfaßt vier Bestandteile: (1) mindestens ein niederes Alkylacrylat mit einem Alkylrest, der von etwa 4 bis 12 Kohlenstoffatome umfaßt, (2) mindestens ein höheres Alkylacrylat mit einem Alkylrest, der von etwa 12 bis 26 Kohlenstoffatome umfaßt, (3) mindestens ein polares Monomer und (4) genügend Vernetzungsmittel, um dem Klebstoff die Kohäsionsfestigkeit zu verleihen.

Die linearen oder verzweigten niederen Alkylacrylat- oder Methacrylatester, die zur Herstellung der entfernbaren Haftklebstoffe mit niederer Schmelzviskosität der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind lineare oder verzweigte monofunktionelle, ungesättigte Acrylat- oder Methacrylatester von nicht tertiären Alkylalkoholen, die Alkylreste von etwa 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatome besitzen. Die niederen linearen und verzweigten Acrylate stellen, wie es im Fachgebiet der Haftklebstoffe gut bekannt ist, die Eigenschaften der niederen Glasübergangstemperatur und die viskoelastischen Merkmale bereit, die klebrige Materialien ergeben. Beispiele für niedere Alkylacrylate und Methacrylate mit kürzerer Kette, die in der Erfindung verwendet werden, wobei aber nicht darauf eingeschränkt wird, schließen n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 2-Methylbutylacrylat, Isononylacrylat, Isoamylacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, 4-Methyl-2-pentylacrylat und Gemische davon ein. Bevorzugte niedere Acrylat- und Methacrylatester der Erfindung schließen Isooctylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat ein.

Die höheren Alkylacrylat- oder Methacrylatmonomere, die zur Herstellung der Haftklebstoffe der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind monofunktionelle ungesättigte Acrylat- oder Methacrylatester von nicht tertiären Alkylalkoholen, die Alkylreste von 12 bis 26 Kohlenstoffatome besitzen. Die Alkylreste besitzen vorzugsweise von 13 bis 26 Kohlenstoffatome. Es wird angenommen, daß die langen Seitenketten der Acrylat- und Methacrylatester das Verzweigungs-Molekulargewicht des Polymers erhöhen und die Schmelzverarbeitung des Polymers erleichtern. Bei den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Konzentrationen wird angenommen, daß die Seitenketten bei Raumtemperatur nicht wesentlich kristallisieren und daß die erhaltenen Polymere amorph sind. Bei einer

wesentlichen Kristallisation würde der Modul des Materials erhöht und ein Verlust der Klebrigkeit des Haftklebstoffs verursacht. Die langen Alkylketten der Acrylat- und Methacrylatester erhöhen auch den unpolaren Charakter des Klebstoffs, wobei deshalb die spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wie die Wasserstoffbindung und die Säure-Base-Wechselwirkung, vermindert werden, die zu einem zu starken Aufbau der Haftfähigkeit zwischen den Klebstoffen und den Substraten, die durch die Wechselwirkungen leicht beeinflussbar sind, führen.

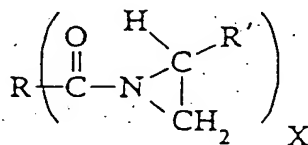
Beispiele für die Acrylat- und Methacrylatester mit langen Seitenketten, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Isotridecylacrylat, n-Tetradecylacrylat, n-Tetradecylmethacrylat, n-Hexadecylacrylat, n-Hexadecylmethacrylat, n-Octadecylacrylat, n-Octadecylmethacrylat, Eicosanylacrylat, Hexacosanylacrylat und Gemische davon ein, sie sind aber nicht darauf eingeschränkt. Bevorzugte Alkylacrylate und Methacrylate mit langer Seitenkette schließen Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, Hexacosanylacrylat, Eicosanylacrylat und Isotridecylacrylat ein.

Die in dem Haftklebstoff der vorliegenden Erfindung verwendeten polaren Monomere können entweder stark polar und/oder mittelmäßig polar sein. Die polaren Monomere können einzeln oder in Kombination mit anderen polaren Monomeren verwendet werden.

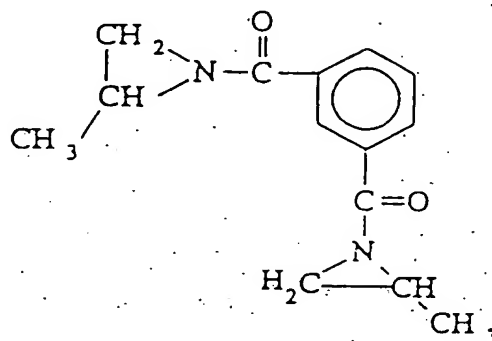
Stark polare Monomere schließen mono-, di- und multifunktionelle Carbonsäuren und Salze, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, ein. Weitere geeignete Monomere schließen Cyanalkylacrylate, Acrylamide und Acrylnitrile ein.

Mittelmäßig polare Monomere schließen N-Vinyllactame, wie N-Vinylpyrrolidon, Vinylhalogenide, Vinylidenchlorid, Vinyltoluol, Styrol, Hydroxyalkylacrylate und/oder Methacrylate ein, sie sind aber nicht darauf eingeschränkt. Beispiele für geeignete mittelmäßig polare Monomere sind 2-Hydroxyethylacrylat und 3-Hydroxypropylmethacrylat.

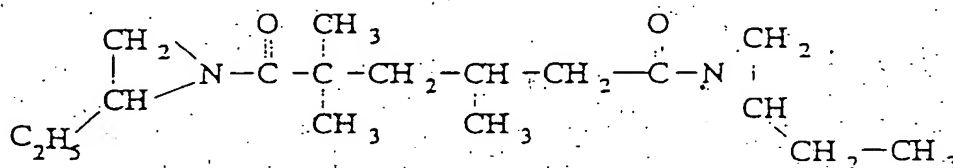
Zur Erhöhung der Kohäsionsfestigkeit der Haftklebstoffzusammensetzung werden Vernetzungsmittel zugegeben. Bevorzugte Vernetzungsmittel, die verwendbar sind, wenn Carbonsäurereste verwendet werden, schließen multifunktionelle Aziridinamide der allgemeinen Formel:



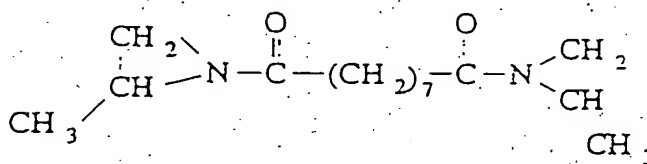
ein, in der R entweder ein Alkyl- oder ein aromatischer Rest sein kann und R' ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest sein kann. Ein geeignetes multifunktionelles Aziridinamid schließt 1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl)bis[2-methylaziridin] ein, das die nachstehende Formel besitzt:



Ein weiteres geeignetes multifunktionelles Aziridinamid ist 2,2,4-Trimethyladipoyl-bis[2-ethylaziridin] der Formel:

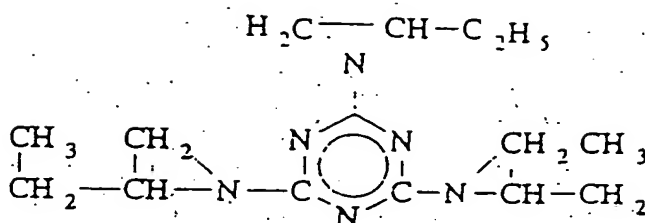


Ein weiteres multifunktionelles Aziridinamid, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist 1,1'-Azelaoyl-bis[2-methylaziridin], das die nachstehende Formel besitzt:



2,4,6-Tris(2-ethyl-1-aziridinyl)-1,3,5-triazin, das die nachstehende Formel besitzt, ist ein weiteres Beispiel für ein geeignetes multifunktionelles Aziridin:





Eine weitere geeignete Gruppe von Vernetzungsmitteln, die bei der Anwendung von Carbonsäureresten verwendet werden, schließen Metallionen als Vernetzungsmittel ein. Beispiele für geeignete Metallionen als Vernetzungsmittel schließen Kupfer, Zink, Zirkonium und Chrom ein.

Besonders bevorzugte Metallionen als Vernetzungsmittel sind Esterchelate der ortho-Titansäure, die unter dem Warenzeichen Tyzor von E.I. Dupont de Nemours Company im Handel erhältlich sind. Ein besonders bevorzugtes Tyzor ist Tyzor AA, das Titanacetylacetonat ist.

Wenn hydroxyfunktionelle, mittelmäßig polare Monomere, wie 2-Hydroxyethylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat, verwendet werden, können polyfunktionelle Isocyanate als Vernetzungsmittel verwendet werden. Nützliche polyfunktionelle Vernetzungsmittel schließen polyfunktionelle aromatische Isocyanate, wie Toluoldiisocyanat, polyfunktionelle Aralkylenisocyanate, wie Bis(4-isocyanatophenyl)methan, polyfunktionelle cycloaliphatische Isocyanate, wie Bis(4-isocyanatohexyl)methan, und polyfunktionelle aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat oder Tetramethylendiisocyanat, ein.

Mit einer chromophoren Gruppe substituierte Halogenmethyl-s-triazine, wie die in den U.S. Patenten Nrs. 4,329,384 (Vesley et al.); 4,330,590 (Vesley); und 4,379,201 beschriebenen Verbindungen, sind auch für Zusammensetzungen oder Anwendungen bevorzugte Vernetzungsmittel, die kein weiteres Schmelzverarbeiten oder Lösungsmittelgießen erfordern.

Weitere Vernetzungsmittel, die die Kohäsionsfestigkeit der entfernbaren Haftklebstoffzusammensetzung steigern, schließen multifunktionelle Acrylate und Methacrylate und von Benzophenon und Acetophenon stammende, durch Licht vernetzende Verbindungen ein, sie sind aber nicht darauf eingeschränkt.

Bevorzugte Vernetzungsmittel werden gemäß dem zur Herstellung der Klebstoffe der vorliegenden Erfindung verwendeten Verfahren ausgewählt. Multifunktionelle Aziridinamide und Metallionen, zum Beispiel, werden verwendet, wenn eine Härtung in der Wärme nötig ist oder wenn der Klebstoff in Lösung aufgetragen wird. Bei Zusammensetzungen, die kein weiteres Schmelzverarbeiten nach der Anfangspolymerisation nötig haben, können

multifunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie 1,4-Butandioldiacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat, als Vernetzungsmittel verwendet werden. Weitere polyfunktionelle Acrylmonomere, die in der vorliegenden Erfindung als Vernetzungsmittel verwendet werden können, sind im U.S. Patent Nr. 4,379,201 (Heilmann et al.) offenbart.

Auch Silane können als Vernetzungsmittel verwendet werden. Geeignete Silane schließen Trialkoxysilane mit einer monoethylenisch ungesättigten Funktionalität ein. Andere geeignete Silane schließen Silane mit dialkoxy- oder monoalkoxy substituierten Silanresten mit monoethylenisch ungesättigter Funktionalität ein.

Zusammensetzungen der Erfindung, die eine weitere Verarbeitung erfordern und bei Ultraviolettbestrahlung nach der Anfangspolymerisation vernetzt werden, können verschiedene bevorzugte Klassen von Vernetzungsmitteln verwenden, die: mit einer chromophoren Gruppe substituierte Halogenmethyl-s-triazine, wie die in den vorstehenden Vesley-Patenten beschriebenen Verbindungen; und monoethylenisch ungesättigte aromatische Ketone, besonders 4-Acryloyloxybenzophenon, wie in dem U.S. Patent Nr. 4,737,559 durch Kellen et al. beschrieben, einschließen.

Der Haftklebstoff der vorliegenden Erfindung sollte von 10 bis 50 Gew.-% mindestens eines linearen oder verzweigten Alkylacrylats oder Methacrylats mit von 12 bis 26 Kohlenstoffatomen; von 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines niederen Alkylacrylats; genügend Vernetzungsmittel, wobei dem Klebstoff genügend Kohäsionsfestigkeit verliehen wird, und bis zu 5 Gew.-% mindestens eines starken polaren Monomers oder, alternativ, bis zu 30 Gew.-% eines mittelmäßig polaren Monomers umfassen. Der Anteil des Vernetzungsmittels schwankt im allgemeinen von 0,05 bis 1,0 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des verwendeten Vernetzungsmittels hängt jedoch von dem Typ des verwendeten Vernetzungsmittels ab. Es sollte genügend Vernetzungsmittel verwendet werden, sodaß keine Übertragung des Klebstoffs von einem Träger auf ein Substrat visuell beobachtet werden kann. Wenn, zum Beispiel, ein multifunktionelles Aziridinamid verwendet wird, schwankt der Anteil des Vernetzungsmittels von 0,10 bis 0,5 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung und bei Tyzor AA liegt der Anteil im Bereich von 0,1 bis 0,75 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung. Der Bereich verleiht dem Klebstoff genügend Klebrigkeit, um an eine Kontaktoberfläche zu haften, und genügend Schälhaftung, um ein mit dem Klebstoff beschichtetes Substrat leicht von einer Kontaktoberfläche entfernen zu können.

Die im Licht vernetzbaren Klebstoffe können unter Verwendung der Suspensions-, Emulsions- und Lösungspolymerisationsverfahren polymerisiert werden. Bei einem bevorzugten Verfahren, einem Verfahren der Lösungspolymerisation, werden die Monomere zusammen mit dem Lösungsmittel und einem copolymerisierbaren Vernetzungsmittel in ein Vierhalsreaktionsgefäß eingebracht, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem

Kühler, einem Tropftrichter und einem Thermoüberwacher ausgerüstet ist. Nachdem das Gefäß beschickt ist, wird eine konzentrierte Lösung eines thermischen Initiators zu dem Tropftrichter zugegeben. Das ganze Reaktionsgefäß und der Tropftrichter werden dann mit ihrem Inhalt mit Stickstoff durchgespült, wobei eine inerte Atmosphäre erzeugt wird. Nach dem Durchspülen wird die Lösung in dem Gefäß gerührt, auf etwa 55°C erwärmt und der Initiator zugegeben. Nach etwa 20 Stunden sollte eine 98 bis 99%ige Umwandlung erhalten werden.

Wenn die Lösung dann auf ein Substrat aufgetragen wird und keine weitere Verarbeitung erwünscht ist, kann die Beschichtung durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht gehärtet werden.

Wenn nicht die Lösung aufgetragen wird, aber stattdessen eine heiße Schmelzbeschichtung erwünscht ist, wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Lösungsmittel wird durch Anwendung des Gemisches auf einen mit Silikon behandelten Ablöseinsatz abgezogen, der dann im Ofen getrocknet wird. Auf diese Weise wird ein Klebstoff in fester Form zurückgelassen. Der Klebstoff wird dann von etwa 145°C auf etwa 170°C erhitzt, wobei die Schmelzviskosität vermindert wird, auf ein geeignetes Substrat aufgetragen und dann mit einer UV-Lichtquelle bestrahlt.

Ein weiteres Verfahren zum Auftragen des Klebstoffs der vorliegenden Erfindung umfaßt eine UV-Vorpolymerisation des Monomergemisches zu einer sirupartigen Konsistenz und anschließende Zugabe eines Vernetzungsmittels. Danach wird das sirupartige Gemisch durch Rakelbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen und in einer inerten Atmosphäre durch UV-Bestrahlung polymerisiert, wobei die fertige Klebstoffbeschichtung erhalten wird.

Der Klebstoff der vorliegenden Erfindung kann auch durch Einbringen der Monomeren mit einem Lösungsmittel, eines Initiators und eines Silans als Vernetzungsmittel in ein Dreihalsreaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Thermoüberwacher und einem Kühler ausgerüstet ist, polymerisiert werden. Nachdem das Monomer in das Reaktionsgefäß eingebracht ist, wird das ganze Reaktionsgefäß mit dem Inhalt mit Stickstoff ausgespült und auf 55°C erwärmt. Nach etwa 20 Stunden sollte eine 97 bis 98%ige Umwandlung erhalten werden. Das Material wird dann auf ein Substrat aufgetragen und in einem Ofen getrocknet. Typischerweise kann vor dem Auftragen und dem Trocknen in einem Ofen ein Katalysator zu der Lösung zugegeben werden. In Gegenwart von Feuchtigkeit wird ein vernetzter Klebstoff erhalten und es ist keine weitere Verarbeitung erforderlich.

Der entfernbare Haftklebstoff der vorliegenden Erfindung kann, abhängig von seiner Viskosität, durch eines der verschiedenen üblichen Beschichtungsverfahren, wie Walzenbeschichten, Rakelbeschichten, Heißschmelzbeschichten oder Extrusion, beschichtet

werden. Die Zusammensetzung kann auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche eines geeigneten biegsamen oder unbiegsamen Trägers oder einer Folie aufgetragen und gehärtet werden, wobei mit einem Haftklebstoff beschichtete Folienmaterialien hergestellt werden. Die Beschichtung kann, zum Beispiel, auf einen Träger gebracht werden, wobei ein Klebeband erzeugt wird. Oder sie kann auf eine Folie aufgetragen werden, wobei Haftfolien erzeugt werden. Für einige Zwecke wird bevorzugt, daß der Klebstoff auf beide Seiten einer Folie aufgetragen wird. Die Fachleute im Fachgebiet werden erkennen, daß der neue Klebstoff auf eine Anzahl von Folien und Trägern aufgetragen werden kann und gleichzeitig auf beiden Seiten der Folie oder des Trägers aufgetragen werden kann. Verwendbare biegsame Trägermaterialien schließen Papier, Kunststoffolien, wie Poly(propylen), Poly(ethylen), Poly(vinylchlorid), Poly(tetrafluorethylen), Polyester [z.B. Poly(ethylen)terephthalat)], Polyimidfolien, wie Dupont's Kapton<sup>®</sup>, Celluloseacetat und Ethylcellulose ein. Träger können auch aus gewebten Stoffen erzeugt werden, die aus Fäden aus synthetischen oder natürlichen Materialien, wie Baumwolle, Nylon, Kunstseide, Glas oder keramischem Material, erzeugt werden oder sie können aus Vliesstoff, wie an der Luft geglätteten Stoffen aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Mischungen davon, bestehen. Geeignete Träger können außerdem aus Metall, einem metallisierten polymeren Film oder aus keramischem Folienmaterial erzeugt werden. Mit einem Haftklebstoff beschichtete Folienmaterialien können die Form jedes üblicherweise bekannten Gegenstands besitzen, der mit Haftklebstoffzusammensetzungen verwendet wird, wie Etiketten, Klebebänder, Übertragungsbänder (umfassend einen Film, der mit Haftklebstoff auf mindestens einem Ablöseinsatz haftet), Schilder, Hüllen und Markierungszeichen. Es können Grundierungen verwendet werden, aber sie sind nicht immer erforderlich.

### Testverfahren

#### Schälhaftung

Die Schälhaftung ist die notwendige Kraft, um ein biegsames beschichtetes Folienmaterial von einem Testsubstrat zu entfernen, sie wird bei einem bestimmten Winkel und einer bestimmten Geschwindigkeit der Entfernung gemessen. In den Beispielen wird die Kraft in Newton pro Dezimeter (dm) Breite der beschichteten Folie bezeichnet. Das Verfahren wird wie folgt durchgeführt:

Ein Streifen der Folie mit 0,127 dm Breite, der mit dem Klebstoff beschichtet ist, der geprüft werden soll, wird auf die horizontale Oberfläche des Testsubstrats aus Papier mit mindestens 1,27 dm Breite fest in Kontakt aufgebracht. Mit einer 2 kg Hartgummiwalze werden in jeder Richtung drei Durchgänge angewendet, wobei der Streifen aufgetragen wird. Wenn zwischen dem Testsubstrat und dem Teststreifen Luftblasen eingeschlossen sind, wird die Probe ausgeschieden. Das freie Ende des beschichteten Streifens wird so

sind, wird die Probe ausgeschieden. Das freie Ende des beschichteten Streifens wird so umgebogen, daß es den Streifen fast berührt, damit der Winkel beim Entfernen 180°C beträgt. Das freie Ende wird an ein Haftungstesterlastelement befestigt. Das Testsubstrat aus Papier wird an die Platte eines I-mass 3M-90 Schältesters befestigt, die das Substrat von dem Lastelement mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,3 m pro Minute fortbewegen kann. Die Verweilzeit nach dem Festwalzen ist in den nachstehenden Tabellen angegeben. Die Skalenablesung in Newton wird registriert, wenn das Klebeband von der Glasoberfläche abgeschält wird.

#### Abkürzungen und Warenzeichen

AA	–	Acrylsäure
ABP	–	4-Acryloxybenzophenon
ACM	–	Acrylamid
ACN	–	Acrylnitril
BAm	–	Bis-aziridinamid oder 1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl)bis[2-methylaziridin]
EtOAc	–	Ethylacetat
HEA	–	2-Hydroxyethylacrylat
HMDI	–	Bis(4'-isocyanatohexyl)methan
HPMA	–	3-Hydroxypropylmethacrylat
IOA	–	Isooctylacrylat
ITAA	–	Itaconsäure
ODA	–	Octadecylacrylat
ODMA	–	Octadecylmethacrylat
Tyzor AA	–	Titanacetylacetonat, erhältlich von E. I. Dupont de Nemours Company
VAZO®64	–	2,2'-Azobis(isobutyronitril), erhältlich von E. I. Dupont de Nemours Company.

Die Prozentanteile in der Beschreibung und in den beigefügten Patentansprüchen sind stets Gewichtsprozentanteile, wenn es nicht anders angegeben wird.

#### Beispiel 1

In ein 500 ml Vierhalsreaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler, einem Tropftrichter und einem Thermoüberwacher ausgerüstet war, wurden 68 g IOA, 62 g ODA (48% Feststoffe in EtOAc), 2 g Acrylsäure, 107,5 g Ethylacetat und 0,2 g ABP eingebracht. In den Tropftrichter wurde eine Lösung von 0,3 g VAZO®64 in 10 g Ethylacetat eingebracht. Die Lösung in dem Reaktionsgefäß und die Materialien im Tropftrichter wurden dann mit Argon (oder Stickstoff) durchgespült. Die Lösung in dem Reaktionsgefäß wurde auf 55°C erwärmt, gerührt und der Initiator zugegeben. Nach etwa

20 Stunden wurde eine 98-99%ige Umwandlung erhalten. Das Gemisch wurde dann aus der Lösung auf 20 Pfund Schreibpapier der Georgia-Pacific Company aufgetragen und 10 Minuten bei 65°C im Ofen getrocknet. Es wurde eine im Ofen getrocknete Beschichtungsdicke von 25,4 µm (1,0 mil) des Klebstoffs erhalten. Die Beschichtung wurde drei Mal unter UV-Licht (PPG-UV-Prozessor, der mit Quecksilberlampen mittleren Drucks von 300 Watt / 2,5 cm ausgerüstet war) bei 25 m/min hindurchgeführt.

Das beschichtete Papier wurde dann auf eine Kopierpapierfolie, wie in dem Schälhaftungstest beschrieben, aufgetragen. Die Schälhaftung der Proben des Testsubstrats wurde dann nach einer Verweilzeit von einem Tag und von einer Woche gemessen.

Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiele 2 - 4 und Vergleichsbeispiele C-1 und C-2

Die Beispiele 2-4 und die Vergleichsbeispiele C-1 und C-2 wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammensetzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
1.	IOA/ODA/AA/ABP	68/30/2/0.2	30.2	26.1
2	IOA/ODA/AA/ABP	66/30/4/0.2	49.9	52.8
C-1	IOA/ODA/AA/ABP	64/30/6/0.2	Riß	Riß
3	IOA/ODA/ITAA/ABP	68/30/2/0.2	26.9	21.2
4	IOA/ODA/ITAA/ABP	66/30/4/0.2	42.9	25.0
C-2	IOA/ODA/ITAA/ABP	64/30/6/0.2	51.4	Riß

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde.

#### Beispiele 5 - 10

In den Beispielen 5-10 wurde die Verwendung des multifunktionellen Aziridinamids [1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl-bis[2-methylaziridin] als Vernetzungsmittel geprüft. Die Beispiele wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle des ABP das multifunktionelle Aziridinamid verwendet wurde. Das multifunktionelle Aziridinamid wurde kurz vor dem Beschichten zugegeben. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammensetzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
5	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/0.05	53.0	77.1
6	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/0.1	51.2	65.5
7	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/0.15	27.8	54.3
8	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/0.5	11.5	18.6
9	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/0.75	5.17	9.79
10	IOA/ODA/AA/ BA <sub>m</sub>	68/30/ 2/1.0	5.41	8.45

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde.

#### Beispiele 11-22 und Vergleichsbeispiel C-3

In den Beispielen 11-22 wurde die Verwendung der mittelmäßig polaren Monomere 2-Hydroxyethylacrylat und 3-Hydroxypropylmethacrylat geprüft. Die Beispiele wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt, außer daß insgesamt 200 g

Ethylacetat verwendet wurden. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammensetzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
11	IOA/ODA/HEA/ABP	64/30/6/0.2	10.3	12.2
12	IOA/ODA/HEA/ABP	62/30/8/0.2	7.57	11.5
13	IOA/ODA/HEA/ABP	60/30/10/0.2	14.8	17.3
14	IOA/ODA/HEA/ABP	58/30/12/0.2	27.4	23.2
15	IOA/ODA/HEA/ABP	55/30/15/0.2	29.6	29.6
16	IOA/ODA/HEA/ABP	40/30/30/0.2	5.9	5.0
17	IOA/ODA/HPMA/ABP	64/30/6/0.2	3.83	3.79
18	IOA/ODA/HPMA/ABP	62/30/8/0.2	6.97	7.99
19	IOA/ODA/HPMA/ABP	60/30/10/0.2	4.22	3.77
20	IOA/ODA/HPMA/ABP	58/30/12/0.2	14.4	9.6
21	IOA/ODA/HPMA/ABP	55/30/15/0.2	15.8	19.3
22	IOA/ODA/HPMA/ABP	50/30/20/0.2	20.8	21.0
C-3	IOA/ODA/HEA/ABP	30/30/40/0.2	Riß	-

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde. Das Vergleichsbeispiel C-3 veranschaulicht



die Notwendigkeit, den Anteil des polaren Monomers in der vorliegenden Erfindung zu begrenzen.

#### Beispiele 23-24

In den Beispielen 23-24 wurde die Verwendung von verschiedenen polaren Monomeren geprüft. Die Beispiele wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammen- setzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
23	IOA/ODA/ACN /ABP	68/30/ 2/0.4	6.76	10.7
24	IOA/ODA/ACN /ABP	66/30/ 4/0.4	2.17	2.41
25	IOA/ODA/ACN /ABP	64/30/ 6/0.4	0.63	.31
26	IOA/ODA/ACM /ABP	68/30/ 2/0.4	8.69	11.2
27	IOA/ODA/ACM /ABP	66/30/ 4/0.4	17.2	26.5
28	IOA/ODA/ACM /ABP	64/30/ 6/0.4	49.7	32.0
29	IOA/ODA/HEA /ABP	68/30/ 2/0.4	5.08	5.91
30	IOA/ODA/HEA /ABP	66/30/ 4/0.4	5.63	6.35
31	IOA/ODA/HEA /ABP	64/30/ 6/0.4	10.3	12.2
32	IOA/ODA/ HPMA/ABP	68/30/ 2/0.4	8.03	9.63
33	IOA/ODA/ HPMA/ABP	66/30/ 4/0.4	8.08	10.3
34	IOA/ODA/ HPMA/ABP	66/30/ 6/0.4	4.88	4.60

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde.

#### Beispiele 35 - 39

In den Beispielen 35 - 39 wurde die Verwendung des Vernetzungsmittels Tyzor AA geprüft. Die Beispiele wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt, außer daß kein ABP verwendet wurde und daß das Tyzor AA ganz kurz vor dem Beschichten zugegeben wurde. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammensetzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
35	IOA/ODA/AA/ Tyzor AA	68/30/ 2/0.1	21.7	24.3
36	IOA/ODA/AA/ Tyzor AA	68/30/ 2/0.25	37.2	25.2
37	IOA/ODA/AA/ Tyzor AA	68/30/ 2/0.5	16.2	13.6
38	IOA/ODA/AA/ Tyzor AA	68/30/ 2/0.75	6.79	10.7
39	IOA/ODA/AA/ Tyzor AA	68/30/ 2/1.0	2.87	4.82

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde.

#### Beispiele 40 - 42

In den Beispielen 40-42 wurde die Verwendung eines Isocyanats als Vernetzungsmittel geprüft. Die Beispiele wurden gemäß dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzung, die Gewichtsprozentanteile der Bestandteile und die Testergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6  
Schälhaftung (N/dm)

Beispiel	Zusammensetzung	Gew.-%	Papier (N/dm)	
			1 Tag	1 Woche
40	IOA/HEA/ODA/HMDI	65/5/30/0.05	53.9	67.9
41	IOA/HEA/ODA/HMDI	65/5/30/0.1	23.9	40.9
42	IOA/HEA/ODA/HMDI	65/5/30/ 0.25	4.4	6.3

Die Testergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine gute Schälhaftung erhalten wurde.

Es wurden, kurz zusammengefaßt, neue Klebstoffzusammensetzungen mit einer niederen Schmelzviskosität beschrieben. Obwohl hier besondere Ausführungsformen und Beispiele der vorliegenden Erfindung beschrieben wurden, sollte beachtet werden, daß diese zur Erklärung und Veranschaulichung gegeben wurden und daß die vorliegende Erfindung dadurch nicht eingeschränkt wird. Modifizierungen, die aus der üblichen Fachkenntnis in dem Fachgebiet erfolgen, liegen natürlich im Schutzbereich der vorliegenden Erfindung, der durch die nachstehenden Patentansprüche, einschließlich aller Äquivalente, definiert ist.

Patentansprüche

1. Acrylischer Haftklebstoff umfassend:
  - a) 10 bis 50 Gew.-% eines höheren Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 12 bis 26 Kohlenstoffatomen;
  - b) 50 bis 90 Gew.-% eines niederen Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste der niederen und höheren Alkylacrylate nicht gleichzeitig 12 Kohlenstoffatome besitzen;
  - c) mindestens ein polares Monomer, das mit dem höheren und dem niederen Alkylacrylat copolymerisierbar ist; und
  - d) ausreichend Vernetzungsmittel für eine genügende Kohäsionskraft des Klebstoffs, damit eine wesentliche Übertragung des Klebstoffs verhindert wird, wobei der Haftklebstoff bei Raumtemperatur im wesentlichen klebrig ist.
2. Haftklebstoff nach Anspruch 1, wobei das polare Monomer stark polar ist.
3. Haftklebstoff nach Anspruch 2, wobei das polare Monomer aus der Gruppe, bestehend aus einer Carbonsäure, einem Cyanalkylacrylat, einem Acrylamid, einem Acrylnitril und Gemischen davon, ausgewählt ist.
4. Haftklebstoff nach Anspruch 1, wobei das polare Monomer mäßig polar ist.
5. Haftklebstoff nach Anspruch 4, wobei das polare Monomer aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydroxyalkylacrylat, einem Vinylhalogenid, einem Vinyltoluol, einem Styrol, einem Hydroxyalkylmethacrylat, einem N-Vinyllactam und Gemischen davon, ausgewählt ist.
6. Klebstoff nach Anspruch 1, wobei der Alkylrest des höheren Alkylacrylats 13 bis 26 Kohlenstoffatome besitzt.

7. Klebstoff nach Anspruch 1, wobei das Vernetzungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus einem multifunktionellen Aziridinamid, einem multifunktionellen Acrylat, einem Metallion, einem multifunktionellen Methacrylat, einem mit einer chromophoren Gruppe substituierten Halogenmethyl-s-triazin, einem Benzophenon, einem Acetophenon, einem Silan, einem multifunktionellen Isocyanat und einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Keton, ausgewählt ist.
8. Klebstoffbeschichtetes Folienmaterial, das auf mindestens einer größeren Fläche eine Klebstoffmasse aufweist, die
  - a) 10 bis 50 Gew.-% eines höheren Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 12 bis 26 Kohlenstoffatomen;
  - b) 50 bis 90 Gew.-% eines niederen Alkylacrylats mit einem Alkylrest von 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste der niederen und höheren Alkylacrylate nicht gleichzeitig 12 Kohlenstoffatome besitzen;
  - c) mindestens ein polares Monomer, das mit dem höheren und dem niederen Alkylacrylat copolymerisierbar ist; und
  - d) ausreichend Vernetzungsmittel für eine genügende Kohäsionskraft des Klebstoffs, damit eine wesentliche Übertragung des Klebstoffs verhindert wird, umfaßt.
9. Haftklebstoff nach Anspruch 8, wobei das polare Monomer stark polar ist.
10. Haftklebstoff nach Anspruch 9, wobei das polare Monomer aus der Gruppe, bestehend aus einer Carbonsäure, einem Cyanalkylacrylat, einem Acrylamid, einem Acrylnitril und Gemischen davon, ausgewählt ist.
11. Haftklebstoff nach Anspruch 10, wobei das polare Monomer mäßig polar ist.
12. Haftklebstoff nach Anspruch 11, wobei das polare Monomer aus der Gruppe, bestehend aus einem Hydroxyalkylacrylat, einem Vinylhalogenid, einem Vinyltoluol, einem Styrol, einem Hydroxyalkylmethacrylat, einem N-Vinylactam und Gemischen davon, ausgewählt ist.
13. Klebstoff nach Anspruch 8, wobei der Alkylrest des höheren Alkylacrylats 13 bis 26 Kohlenstoffatome besitzt.

14. Klebstoff nach Anspruch 8, wobei das Vernetzungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus einem multifunktionellen Aziridinamid, einem multifunktionellen Acrylat, einem Metallion, einem multifunktionellen Methacrylat, einem mit einer chromophoren Gruppe substituierten Halogenmethyl-s-triazin, einem Benzophenon, einem Acetophenon, einem Silan, einem multifunktionellen Isocyanat und einem monoethylenisch ungesättigten aromatischen Keton, ausgewählt ist.